

POWERED BY **Dialog**

**Bag for water-contg. substances prevents discolouration - and putrefaction, contg. xylylenediamine copolymer**  
Patent Assignee: TOYO SPINNING CO LTD

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 75010196	B	19750418				197520	B

**Priority Applications (Number Kind Date):** JP 70127130 A ( 19701228)

**Abstract:**

JP 75010196 B

A bag for water contg. substances e.g. food, is made from a complex film formed by attaching a film of 5-100 g/m<sup>2</sup>. 40 degrees C. 90% RH of steam permeation to a face of a biaxially stretched film of >0.015 of the plane orientation index and <0.045 of the deg. of balance obtd. from a polymer contg. >=70 mol% of structural units of m-xylylenediamine opt. with <30% of p-xylylenediamine and 6-10C alpha, omega-aliphatic dicarboxylic acid, forming a bag from the complex film by using the face of the film of 5-100 g/m<sup>2</sup>. 40 degrees C. 90% RH made from the other polymer as the inner face and sealing a substance contg. >30% water in the bag.

Derwent World Patents Index

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1383678

③ Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 65 D 65/40  
B 32 B 27/34

⑤ 日本分類  
134 B 022.1  
25(9) A 11

⑨ 日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

昭50-10196

# 特 許 公 報

④ 公告 昭和50年(1975)4月18日

庁内整理番号 6681-37

発明の数 1

(全 6 頁)

I

2

## ④ 含水物質含有包装袋

① 特 願 昭 4 5 - 1 2 7 1 3 0  
② 出 願 昭 4 5 ( 1 9 7 0 ) 1 2 月 2 8 日  
③ 発 明 者 古村正平  
犬山市大字木津字前畑 3 4 4  
同 高瀬芝郎  
同所  
同 造田卓道  
同所  
同 山口猛  
同所  
同 藤田裕久  
同所  
④ 出 願 人 東洋紡績株式会社  
大阪市北区堂島浜通 2 の 8

## 発明の詳細な説明

本発明は水分を含有する食品等を包装したとき、内容物を腐敗、変色から守ると同時に輸送中等の 20 外的な力による袋の破れが著しく少ない複合フィルムにより製造した袋に関する。また、印刷性のきわめて優れた袋に関する。

従来から、2軸延伸ポリエチレンテレフタレート-ポリエチレン系複合フィルム、2軸延伸6-25 ナイロン-ポリエチレン系複合フィルム、塩化ビニリデン塗布のポリエチレンテレフタレート-ポリエチレン系複合フィルム、2軸延伸ポリプロピレン-ポリエチレン系複合フィルム、塩化ビニリ 30 デン塗布2軸延伸ポリプロピレン-ポリエチレン系複合フィルム、2軸延伸ポリエチレンテレフタレート-ポリプロピレン系複合フィルム、などの複合フィルムにより袋を製造し、食品包装等の用途に供されてきたが水分を多量に含有する食品は 35 フィルムを透過する酸素( $O_2$ 、 $O_3$ )などによつて早く腐敗したり、変色したりするので、包装食品の衛生安全性という点で満足できないものがあ

とんどであつた。また、含水物質は比重が大きかつた変形しやすいので破袋が起りやすく、箱詰めした包装袋が1つでも破れると水が漏出し、他の包装品も商品価値をうしなうという欠点を有していた。

本発明の包装袋はかかる欠点を大きく改良したものであつて、

- (1) 内容物が腐敗、変色するまでの期間の増大、
  - (2) 含水物を包装したときに発揮される破袋率の 10 低下、
  - (3) 耐熱湯殺菌可能、
  - (4) 表面印刷性が優れている、
- という優れた特性を有するものである。

本発明の袋はメタキシリレンジアミン、もしくは 15 はメタキシリレンジアミンと全量の30%以下のパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと、炭素数が6~10個の $\alpha$ - $\omega$ -脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位を分子鎖中に少なくとも70モル%を含有した重合体(以下メタキシリレン基含有ポリアミドという)から得られた2軸延伸フィルムの片面に他の重合体から形成された水蒸気透過量が5~100グラム/ $m^2 \cdot 40^\circ C \cdot 90\% RH$ であるフィルムを複合した複合フィルムを用い、かかる複合フィルムの水 20 蒸気透過量が5~100グラム/ $m^2 \cdot 40^\circ C \cdot 90\% RH$ である他の重合体から形成されたフィルムの面を内面として袋を形成し、該袋中に水分を30%以上含有する含水物質を密封入したことを特徴とする含水物質含有包装袋である。

本発明で使用するメタキシリレン基含有ポリアミドは、メタキシリレンジアミン、もしくはメタキシリレンジアミンと全量の30%以下のパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと、炭素数が6~10個の $\alpha$ - $\omega$ -脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位を分子鎖中に 25 少なくとも70モル%含有した重合体である。

これらのポリアミドの例としてポリメタキシリ

3

レンアジバミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスベラミド等のような単重合体、およびメタキシリレン/バラキシリレンアジバミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンビメラミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンセバカミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンアゼラミド共重合体等のような共重合体、ならびにこれらの単重合体または共重合体の成分とヘキサメチレンジアミンの如き脂肪族ジアミン、ピペラジンの如き脂環式ジアミン、10 バラービス(2-アミノエチル)ベンゼンの如き芳香族ジアミン、テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸、ε-カプロラクタム、γ-アミノヘブタン酸の如きω-アミノカルボン酸、パラ-アミノメチル安息香酸の如き芳香族15 ミノカルボン酸等とを共重合した共重合体が挙げられる。上記の共重合体においてバラキシリレンジアミンは全キシリレンジアミンに対して30%以下であり、またキシリレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位は分子鎖中20 において少なくとも70モル%以上である。またこれらのポリマーに他の重合体、帯電防止剤、滑剤、耐ブロッキング剤、安定剤、染料、顔料等を含有してもよい。

本発明で用いるメタキシリレン基含有フィルム25 はまずTダイス法、インフレーション法等の溶融法、湿式法、あるいは乾式法で実質上無配向の未延伸フィルムを得、かかる未延伸フィルムを延伸する。たとえば溶融法でTダイスにより未延伸フィルムを製造する場合にはフィルム材料を該材30 料の融点以上に加熱し、Tダイスからフィルム状に押出し、該材料の2次転移点以下好ましくは30~70℃の温度のロールまたは液浴で冷却して製造する。この際、ロールまたは液浴の温度がポリマーの2次転移点より高い温度であると、平35 坦なフィルムが得られにくく、フィルムにしわが生成し、次の延伸工程で均一な延伸がむづかしくなる。なお本発明でいう2次転移点はディラトメーターを用い比容積の温度依存性から求めたものである。

このようにして得た未延伸フィルムを縦および横方向に2軸延伸し必要により熱処理することにより、分子鎖がフィルム面にそつて平行化され、かつフィルム面内でランダムな方向に配置するよ

4

うなバランスした状態、すなわち面配向化させる。フィルム中の分子鎖の配向状態は面内配向指数およびバランス度により表示される。本発明において使用される2軸延伸されたメタキシリレン基含有ポリアミドのフィルムの面内配向指数は通常0.015以上、好ましくは0.017以上、バランス度は通常0.045以下、好ましくは0.015以下である。

面内配向指数およびバランス度はアツペ屈折計により測定した屈折率から次式にて算出される。

$$\text{面内配向指数} = \frac{n_x + n_y}{2} - n_z$$

$$\text{バランス度} = |n_x - n_y|$$

ただし $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ はフィルムの縦方向、横方向および厚み方向のそれぞれの屈折率を示すものである。

上記のような2軸延伸フィルムを得るには、1方向に延伸したのちに他方向に延伸する逐次2軸延伸法、および縦、横両方向に同時に延伸する同時2軸延伸法のいずれもが採用される。そして逐次2軸延伸法にてはたとえば縦速の異なるローラ間で70~100℃、3.0~5.0倍、好ましくは75~90℃、3.5~4.5倍で縦延伸をなし、しかる後にテンダーによつて80~130℃、3.0~5.0倍、好ましくは90~110℃、3.5~4.5倍で横延伸する。同時2軸延伸法にては、たとえば、75~120℃、3.0~5.0倍、好ましくは80~100℃、3.5~4.5倍で同時に延伸する。この場合縦および横方向の延伸倍率は必ずしも同じでなくてもよい。

2軸延伸したフィルムは次いで熱固定されるのが好ましい。熱固定は2軸延伸後のフィルムを150℃、好ましくは180℃、ないし融点より5℃低い温度の範囲で行なわれる。熱固定は定長または若干の伸長もしくは収縮の許容の下で行なわれる。また一定時間熱固定後、縦方向および長さ方向に10%を越えない程度の収縮を許容してさらに熱固定を継続すると、特に寸法安定性、平面性の改善に効果がある。また熱固定の温度は延

5

伸温度より高温であることが好ましいが、延伸温度より熱固定温度の方が著しく高温である場合には、最終延伸域と熱固定域との間に各設定温度の中間的な温度の帯域を設けることが力学特性の向上、平面性の改善に対してより好適である。

このようにして、好ましくは面内配向指数

0.015以上、バランス度 0.045以下という特性を有する2軸延伸されたメタキシレン基含有ポリアミドフィルムを得る。得られたフィルムは結晶化度が高く、密度は1.218以上である。そして耐屈寸法安定性、耐熱寸法安定性、抗張力、降伏強度、光沢などの物性、特にガス遮断性がすぐれている。酸素透過係数(cc, m/cm<sup>2</sup>・秒・cmHg)は、ポリエチレンテレフタレート2軸延伸フィルム3×10<sup>-12</sup>、ナイロン6の2軸延伸フィルム2×10<sup>-12</sup>程度であるに対して、本発明によるメタキシレン基含有ポリアミドからなるフィルムは5×10<sup>-13</sup>以下であつた。

本発明においては、このようなメタキシレン基含有ポリアミドからなる2軸延伸フィルムの片面に、他の重合体から形成された水蒸気透過量が5~100グラム/cm<sup>2</sup>・40℃・90%RHであるフィルムを複合した複合フィルムを用いる。なお、水蒸気透過量はJIS-Z-0208により測定する。

複合フィルムを製造する方法としては、エクストルージョンラミネート、またはドライラミネート法により行なうことができる。エクストルージョンラミネート法では、上記メタキシレン基含有ポリアミドからなる2軸配向フィルムに、直接他の重合体を押出し積層してもよく、また公知のアンカーコート剤を塗布、乾燥して後積層してもよい。アンカーコート剤としては有機チタン化合物、ポリアルキレンイミン、イソシアネート系接着剤、アクリル系接着剤等の公知のものを使用できる。ドライラミネーション法においては、あらかじめ成形された他の重合体からなる未延伸フィルム、1軸延伸フィルムまたは2軸延伸フィルムをメタキシレン基含有ポリアミドからなる2軸延伸フィルムに熱接着法により積層するのが通常である。この際、いずれかのフィルム面に上記と同様のアンカーコート剤を塗布することによりよいことである。本発明においては、メタキシレン基含有ポリアミドからなる2軸延伸フィルムに積層

6

するフィルムとしては水蒸気透過量が5~100g/m<sup>2</sup>・40℃・90%RHの特性を有するものが有効に使用される。この理由は、袋に成形し、含水物を包装した場合に、この特定のフィルムを通して外層側を形成しているメタキシレン基含有ポリアミドフィルムに水分を供給することができる範囲を示しているからである。水蒸気透過量の調節は、フィルムの厚みと重合体の種類により調節することができる。

なお、メタキシレン基含有ポリアミドからなる2軸延伸フィルムの厚みは、特に限定するものではないが5μ~100μ程度であり、特に10μ~40μであるのが経済的にみて有利である。

本発明においてメタキシレン基含有ポリアミド2軸延伸フィルムの片面に複合する他の重合体から形成された水蒸気透過量が5~100グラム/cm<sup>2</sup>・40℃・90%RHであるフィルムとしては、熱接着性のものが好ましく低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢ビ共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ塩化ビニルなどから作られたフィルムを示すことが出来、これらのフィルムの厚みは該フィルムの水蒸気透過量が5~100グラム/cm<sup>2</sup>・40℃・90%RHになる様に適宜選択したものである。水蒸気透過量は、10~50グラム/cm<sup>2</sup>・40℃・90%RHであるのが好適である。かかる積層フィルムの、メタキシレン基含有ポリアミドからなる2軸延伸フィルム側面に、さらに他の重合体を積層して3層の積層フィルムとすることも本発明に含まれるものである。

本発明において、上記の複合フィルムは、水蒸気透過量が5~100グラム/cm<sup>2</sup>・40℃・90%RHの、他の重合体から形成されたフィルム面を内面として袋に形成する。袋に成形するには、通常熱接着により、インパルスシーラー、熱板シーラーなどを用いるが、特にインパルスシーラーによるのが好適である。

かかる袋に水分を30%以上含有する含水物質を包装した場合には、水分が常に内面フィルムを通してメタキシレン基含有ポリアミドからなる2軸延伸フィルムに供給される。このようにすることにより、メタキシレン基含有ポリアミドからなる2軸延伸フィルムのヤング率を低下させることができ、フィルムに膜が強いことによるピン

7

ホールの発生を防止することができることとなる。メタキシリレン基含有ポリアミドからなる2軸延伸フィルムは、含水率1%ではヤング率が500 kg/cm<sup>2</sup>程度であるのに対し、含水率が5~6%になると、ヤング率が200~300 kg/cm<sup>2</sup>程度になることからこのような目的が達成される。

かかる袋に包装され、本発明を構成する内容物としてはしょう油、酢、マヨネーズ、ケチャップ、漬物類、コンニャク、豆腐、味噌、カレーパンチュー等の即席食料品等その他これらの類似する食品で水分を30%以上含有するものである。

以下実施例によつて説明するが実施例中の測定項目は下記の方法で測定した。

#### テスト1.

##### 包装品内容物の変色テスト

信州味噌を包装し35℃、70%RHの条件下に20日間さらし変色を測定した。(袋の大きさは10cm×15cm)

#### テスト2.

##### 腐敗テスト

ジャガイモとそらまめと玉ねぎを煮た汁を包装し、100℃の温度で30分間殺菌して、350℃70%RHの条件下にさらし内容物の腐敗開始までの日数を測定した。腐敗の開始点はアルデヒドが著しく発生しはじめる点で決定した。(袋の大きさは10cm×15cm)

#### テスト3.

##### 破袋テスト

大豆を煮つけた汁400grを15cm×20cmの袋につめて90℃の熱湯にて30分間殺菌し、30

8

10℃、45%RHの部屋に24時間放置後2mの高さから落下させ破袋するまでの回数を測定した。

#### 実施例 1

5 メタキシリレン/バラキシリレンアジバミド共重合体(メタ/バラ配合比99/1、相対粘度2.03、融点236℃、2次転位点80℃)を260℃で溶融してフラットダイより冷却ロール上に押出し、厚さ200μmの未延伸フィルムを得た。このフィルムを周速の異なる90℃に加熱されたロールに送り、低速ロールの周速8m/分で縦方向に3.7倍延伸し、次にこの1軸延伸フィルムを110℃のテンター内に送り、変形速度2000m/分で横方向に3.5倍延伸した。引続

15 いてフィルムをクリップで定長に把持したまま220℃に調節した風炉内を30秒間通過させた。得られた2軸延伸フィルムの面内配向指数は $3.9 \times 10^{-2}$ 、バランス度は $0.7 \times 10^{-2}$ であった。

20 この2軸延伸されたメタキシリレン基含有ポリアミドフィルム(Aフィルム)に、下表に示す厚さ20μmのフィルムをドライラミネーション法により熱接合し、インパルスシーラーを用いて内より10cm×15cmの袋を、メタキシリレン基含有ポリアミドからなるフィルムを外面にして製造し、各々のテストを行なった。また、他の厚さ20μmのフィルムを外面として各々積層フィルムを製造しインパルスシーラーを用いて同様の袋を製造し、各々のテストを行なった。その結果を次に示す。

第 1 表

	複合フィルム材料		内面フィルムの 水蒸気透過量	テスト1	テスト2	テスト3
	袋外面側	袋内面側				
実施例1	A	PE	8	変色なし	40日以上	20回以上
実施例2	A	EVA	2.5	変色なし	40日以上	20回以上
実施例3	A	PE	5.0	変色なし	40日以上	20回以上
実施例4	A	PE	2.0	変色なし	40日以上	20回以上
比較例1	A	CPP	3	変色なし	40日以上	9回
比較例2	BONY-6	EVA	2.0	著しく変色	23日	20回以上
比較例3	PET	PE	2.0	著しく変色	18日	11回
比較例4	PVDC/PET	PE	2.0	著しく変色	32日	10回
比較例5	BOPP	PE	2.0	黒色になる	8日	6回
比較例6	PVDC	PE	2.0	著しく変色	31日	4回
比較例7	A	EVA	12.0	著若変色	40日以上	20回以上

なお、上表の略号は各々次のことを意味する。

BONY-6：2軸延伸ナイロン-6フィルム（厚さ20μ）

PET：2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ20μ）

PVDC/PET：外層ポリ塩化ビニリデン、内層2軸延伸ポリエチレンテレフタレートのフィルム（厚さ計20μ）

BOPP：2軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ20μ）

PVDC：ポリ塩化ビニリデンフィルム（厚さ20μ）

PE：ポリエチレンフィルム

CPP：塩素化ポリプロピレンフィルム（塩素化度28%）

EVA：エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム

#### 実施例 5

実施例1におけるメタキシレン/パラキシレンアジバミド共重合体を260℃に溶融し、フラットダイスより69℃に調節されたロール面に押し出し未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを85℃に加熱したロールで縦方向に3.75倍に延伸し、続いて120℃のテンター内で横方向に3.36倍に延伸し、さらに続いて220℃で15秒間緊張下で熱処理して厚さ12μの2軸延伸フィルムを得た。この2軸延伸フィルムに、アンカーコート剤としてニツポラン3002（日本ポリウレタン社製商品名）10部とコロネート

L（日本ポリウレタン社製商品名）4部との割合の混合物を0.5g/m<sup>2</sup>の厚みに塗布し、この上に高圧ポリエチレン（商品名スミカセンL705、住友化学工業社製）を樹脂温度350℃で溶融押し出し、70m/分の速度で70μの厚さに積層した。

上記実施例5と比較のために市販の15μ厚さのナイロン6の2軸延伸フィルムに、実施例5と同様に高圧ポリエチレンを積層した積層フィルムを作成した。

上記の積層フィルムを用いて5×10cmの大きさの袋を作成し、この袋にしょう油およびマヨネ

11

ーズを充填し、この包装物を40℃、65%RHの恒温室に25日間放置し、内容物の変化を吸光度および過酸化価で測定比較した。その結果を表2に示した。

表 2

内容物	実施例5		比較例8	
	吸光度 (50.0mμ)	過酸化 価	吸光度 (50.0mμ)	過酸化 価
しょう油	0.18	—	0.27	—
マヨネーズ	—	1.9	—	5.7

\* なお、包装前のしょう油の吸光度は0.13であり、マヨネーズの過酸化価は3.0であつた。

上記表2で明らかなように、実施例5の積層フィルムはナイロンの積層フィルムに比べて、食品5の保存性が良好である。

なお、上記の大豆油の過酸化価は、試料1gにクロロホルム10cc、水醋酸15ccとを加えて溶解し、これにヨウ化カリウム飽和水溶液を1cc加えて1分間振とうした後、15分間暗所に放置し、  
10 次いで蒸留水75ccを加えて30秒間激しく振とうし、その後1/100Nチオ硫酸ナトリウム液で滴下し下式によつて算出した。

$$\text{過酸化価 (mg当量/kg)} = 1 / 100 \text{ チオ硫酸ナトリウム消費量 (cc)} \times 10$$

#### ⑦特許請求の範囲

1 メタキシリレンジアミン、もしくはメタキシリレンジアミンと全量の30%以下のパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと、炭素数が6～10個のα-ω-脂肪酸ジカルボン酸とから生成された構成単位を分子鎖中に少なくとも70モル%を含有した重合体から得られた面内配向指数0.015以上、バランス度0.045以下の2軸延伸フィルムの片面に他の重合体から形成された水蒸気透過量が5～100グラム/㎡・40℃・90%RHであるフィルムを複合した複合フィルムを用い、該複合フィルムの水蒸気透過

量が5～100グラム/㎡・40℃・90%RHである他の重合体から形成されたフィルムの面を内面として袋を形成し、該袋中に水分を30%以上含有する含水物質を密封入したことを特徴とする含水物質含有包装袋。

#### ⑧引用文献

プラスチックフィルム 高橋義作著 昭43.3.15 第115～119頁 日刊工業新聞社発行